



VII CONGRESSO

da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de

Biodiesel

Empreendedorismo e Inovação: Construindo um Futuro Competitivo para o Biodiesel

04 a 07 de novembro de 2019

Costão do Santinho Resort,
Florianópolis – SC

ANAIS



Ficha Catalográfica: Maria José Ribeiro Betetto CRB 9/1.596

Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel (7.: 2019: Florianópolis SC).

Resumos do 7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, 04 a 07 de novembro de 2019 Florianópolis SC. / (Org.). Bruno Galvêas Laviola; Rafael Silva Menezes; Eduardo Soriano Lousada – Florianópolis SC: Costão do Santinho, 2019.

Disponível em: <https://www.congressobiodiesel.com.br/>

Encontro realizado nos dias 04 a 07 novembro de 2019, com o tema: “Empreendedorismo e inovação: construindo um futuro competitivo para o biodiesel”.

1. Bioeconomia. 2. Energia renovável. 3. Bicomcombustível. I. Laviola, Bruno Galvêas. II. Menezes, Rafael Silva. III. Lousada, Eduardo Soriano. IV. Título.

CDD: 633.85

COMISSÃO ORGANIZADORA

COORDENAÇÃO GERAL

Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia)

Rafael Silva Menezes (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações)

Eduardo Soriano Lousada (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações)

Guy de Capdeville (Embrapa Agroenergia)

Roberto Bianchini Derner (Universidade Federal de Santa Catarina)

Pedro Castro Neto (Universidade Federal de Lavras)

SECRETARIA EXECUTIVA E DE COMUNICAÇÃO

Patrícia Dias Barbosa (Embrapa Agroenergia)

Lilian Matheus Silva (Embrapa Agroenergia)

Daniela Collares (Embrapa Agroenergia)

Gustavo de Lima Ramos (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações)

Daiana Bisognin Lopes (FB Eventos)

Aline Amorim Reis Correa Machado (Embrapa Agroenergia)

Leandro Santos Lobo (Embrapa Agronegia)

André Scofano Maia Porto (Embrapa Agroenergia)

COMISSÃO CIENTÍFICA

HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS E BIOQUEROSENE

Amanda Duarte Gondim (UFRN)

Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB)

Carmen Luisa Barbosa Guedes (Universidade Estadual de Londrina)

MATÉRIAS-PRIMAS

Antonio Carlos Fraga (UFLA)

Juliana Espada Lichston (UFRN)

Erina Vitório Rodrigues (UnB)

Letícia Jungmann Cançado (Embrapa Agroenergia)

Leo Duc Haa Carson Schwartzaupt da Conceição (Embrapa Cerrados)

Sérgio Delmar dos Anjos e Silva (Embrapa Clima Temperado)

Jorge Alberto de Gouvêa (Embrapa Trigo)

Humberto Ubelino de Sousa (Embrapa Meio Norte)

Cesar de Castro (Embrapa Soja)

Fábio Pinto Gomes (Universidade Estadual de Santa Cruz)

Marcelo Fidelis Braga (Embrapa Cerrados)

Maíra Milani (Embrapa Algodão)

PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Paulo Anselmo Ziani Suarez (UNB)

Simoni Margaretti Plentz Meneghetti (UFAL)

Donato Gomes Aranda (UFRJ)

Luiz Pereira Ramos (UFPR)

Rosenira Serpa da Cruz (UESC)

Thais Salum (Embrapa Agroenergia)

CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE

Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG)

Simone Favaro (Embrapa Agroenergia)

Danilo Luiz Flumignan (IFMT)

ARMAZENAMENTO, ESTABILIDADE E PROBLEMAS ASSOCIADOS

Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (INT)

Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB)

Fátima Menezes Bento (UFRGS)

Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR)

COPRODUTOS E BIOPRODUTOS

Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)

Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE)

Simone Mendonça (Embrapa Agroenergia)

Félix Gonçalves de Siqueira (Embrapa Agroenergia)

João Ricardo Moreira de Almeida (Embrapa Agroenergia)

Silvia Belém Gonçalves (Embrapa Agroenergia)

Monica Caraméz Triches Damaso (Embrapa Agroenergia)

USO DE BIODIESEL

Itânia Soares (Embrapa Agroenergia)

Aristeu Gomes Tininis (IFSP)

POLÍTICAS PÚBLICAS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Expedito José de Sá Parente Júnior (UFC)

Rosana Guiducci (Embrapa Agroenergia)

Alexandre Cardoso (Embrapa Agroenergia)

Gilmar Souza Santos (Embrapa Mandioca e Fruticultura)

Rafael Silva Menezes (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações)

APRESENTAÇÃO

Este volume contém os resumos dos trabalhos técnico-científicos apresentados no VII Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, realizado na cidade de Florianópolis - SC, de 04 a 07 de novembro de 2019, no Costão do Santinho Resort.

Promovido pela Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel e realizado pelo Ministério da Ciência, tecnologia, Inovações e Comunicações e Embrapa, a sétima edição do congresso traz como tema principal “Empreendedorismo e inovação: construindo um futuro competitivo para o biodiesel”. O evento tem, entre seus objetivos, promover a discussão sobre pesquisa, desenvolvimento e inovação na produção e no uso do Biodiesel além de abordar e incentivar o empreendedorismo no setor de Biodiesel.

Ao todo, foram aprovados 560 trabalhos científicos, assim distribuídos nas temáticas: Hidrocarbonetos Renováveis e Bioquerosene, matérias-primas, Produção de biodiesel, Caracterização e controle de qualidade, Armazenamento, Estabilidade e Problemas Associados, Coprodutos e bioprodutos, Uso de Biodiesel e Políticas públicas e desenvolvimento sustentável. O número significativo, assim como a qualidade dos trabalhos apresentados, permite discutir amplamente o tema central escolhido para nortear o evento.

Novamente agradecemos a cada congressista, patrocinadores e apoiadores que juntos contribuíram para o sucesso deste evento.

Os participantes tiveram a oportunidade de trocar informações com os diversos profissionais que ministraram as palestras e com colegas que trabalham com agentes de controle biológico de pragas e doenças no Brasil e em outras partes do mundo.

Foram apresentados 450 resumos de trabalhos em formato poster, abordando 11 áreas temáticas. Estes resumos estão publicados neste documento.

Mais uma vez agradecemos a todos os participantes, patrocinadores, palestrantes e comissão organizadora, que não mediram esforços e dedicação para que esta edição fosse um sucesso.

Comissão Organizadora do Evento

Produção de aditivos à base de éteres do glicerol para melhoria de propriedades de fluxo a frio

Paula Araújo de Oliveira (Escola de Química da UFRJ, paula_araujo_oliveira@hotmail.com), Bianca Peres Pinto (Instituto de Química da UFRJ, pinto.bianca@gmail.com), Claudio Jose de Araújo Mota (Instituto de Química da UFRJ, cmota@iq.ufrj.br)

Palavras Chave: Glicerina, Eterificação, Catálise ácida, Propriedades de fluxo a frio.

1 - Introdução

Devido a suas características físico-químicas e grande disponibilidade no mercado, o glicerol pode ser empregado em uma ampla gama de produtos, tais como: cosméticos, químicos, alimentícios, farmacêuticos, lubrificantes, tabacaria e saboaria. Uma valorização promissora para este álcool trihidroxilado é a sua transformação em éteres, mediante reação de eterificação. Esses derivados da glicerina podem ser adicionados aos combustíveis na forma de aditivos para melhorar a qualidade dos mesmos ou serem empregados como solventes (Hunt *et al.*, 1998).

O processo gera compostos com menor viscosidade e polaridade, e conseqüentemente com maior volatilidade em comparação à glicerina pura (Mota *et al.*, 2009). A adição dos éteres de glicerol tem como propósito melhorar a cetanagem do diesel, uma vez que a utilização dos aditivos causa um melhor desempenho do combustível, facilitando a partida a frio do motor. Além disso, minimiza a emissão de poluentes como materiais particulados, monóxido de carbono e compostos carboxílicos nos gases de exaustão e pode reduzir o ponto de névoa do diesel quando utilizado com o biodiesel (Noureddini, 2001).

Com isso, emergem novos processos para aproveitamento da glicerina excedente, que visam transformá-la em produtos de maior valor agregado, visto que a sua oferta está cada vez mais abundante, em virtude do crescente incentivo governamental para a produção do biodiesel. A reação para obtenção de éteres de glicerol pode ocorrer com diversos reagentes e essa característica faz com que sejam originados produtos quimicamente diferentes. Inúmeras investigações para obtenção de éteres de glicerol com alcoóis e poucos estudos com sulfato de metila têm sido relatados mundialmente. O interesse da pesquisa é pelo fato de ambos serem excelentes agentes eterificantes do glicerol e matérias-primas de baixo custo, otimizando dessa forma o processo para produção de aditivos oxigenados para combustíveis. Dependendo do grau de eterificação, é possível formar até cinco isômeros de éter: dois éteres mono-substituídos, dois éteres di-substituídos e um éter tri-substituído.

2 - Material e Métodos

O presente trabalho tem como foco principal sintetizar éteres do glicerol utilizando diferentes alcoóis (metanol, etanol, terc-butanol e n-butanol) como reagentes. As reações múltiplas em série (em pares de dois alcoóis) ocorrem em reator Parr, em regime de batelada, utilizando catalisador ácido heterogêneo (resina Amberlyst-15), mediante a variação da natureza e da ordem de reagente empregado. As reações serão realizadas através das combinações possíveis dos alcoóis em duas reações. Os

produtos obtidos serão alquilados, posteriormente, através da reação dos éteres do glicerol com sulfato de metila. Os produtos das reações de ambos os processos visam uma boa conversão e seletividade e serão analisados basicamente por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), uma técnica de grande importância, visto que combina o poder de resolução da cromatografia em fase gasosa à alta seletividade e sensibilidade do detector de massas. Subseqüentemente, os éteres do glicerol obtidos a partir das reações propostas serão testados como aditivos oxigenados visando melhorar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel. Serão realizados testes de ponto de fluidez, de entupimento de filtro a frio e de névoa das misturas.

3 - Resultados e Discussão

Após análise dos resultados obtidos nas Tabelas 1 e 2, optou-se por escolher condições em que a conversão do glicerol fosse moderadamente elevada (aproximadamente 60% - 80%), entretanto não atingisse valores próximos de 100%. Espera-se que após o término da primeira reação, o meio reacional ainda possua glicerol e mono-éter do glicerol em quantidades suficientes para reagir com o segundo álcool da reação subseqüente.

O objetivo é conseguir atribuir a apenas uma molécula os benefícios da utilização de três reagentes diferentes (dois alcoóis distintos e sulfato de metila) e formar produtos com grande potencial para serem empregados como aditivos oxigenados.

O terc-butanol possui uma reatividade significativamente maior em comparação com os outros alcoóis investigados. A reatividade do agente de alquilação é dada principalmente pela estabilidade do carbocátion formado. A desidratação do terc-butanol sobre o catalisador ácido forma facilmente um carbocátion estabilizado por três grupos metila. Desta forma, a terc-butilação mostra-se bem-sucedida em temperaturas reacionais mais baixas (Keplacova *et al.*, 2005). Admitiu-se a temperatura reacional de 120°C quando o terc-butanol foi utilizado como reagente e 180°C para os demais alcoóis. A conversão do terc-butanol à 180°C ultrapassa 90 % e, assim, restaria pouco glicerol remanescente para as reações subseqüentes. Além disso, esta temperatura mais alta utilizaria mais energia, o que acarretaria um maior custo para o processo. Os valores adotados garantem uma conversão e seletividade relativamente altas para o propósito do estudo das reações em série. Os subprodutos formados na reação com o n-butanol não foram identificados.

A razão molar glicerol/álcool empregada foi 1:3, pois essa quantidade excedente de reagente já apresentou resultados satisfatórios em termos de conversão (aproximadamente 60% - 80%) e seletividade ao mono-éter do glicerol, estabelecendo que a reação posterior também contribua positivamente para a nova molécula formada.

Tabela 1. Resultados obtidos através da reação de esterificação com diversos alcoóis utilizando a temperatura de 180°C.

Razão molar	Álcool	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Mono	Di	Tri
1:3	Metanol	59	74	23	3
	Etanol	85	80	20	-
	Terc-butanol	92	65	20	5
	n-Butanol	72	80	15	-
1:6	Metanol	76	74	16	10
	Etanol	95	80	12	8
	Terc-butanol	98	70	20	10
	n-Butanol	85	71	24	-

Tabela 2. Resultados obtidos através da reação de esterificação com diversos alcoóis utilizando a temperatura de 120°C.

Razão molar	Álcool	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Mono	Di	Tri
1:3	Metanol	30	96	4	-
	Etanol	18	100	-	-
	Terc-butanol	81	72	25	3
	n-Butanol	6	74	22	-
1:6	Metanol	40	93	7	-
	Etanol	20	78	17	5
	Terc-butanol	88	70	27	3
	n-Butanol	17	80	15	-

A reação em série, utilizando um novo reagente (álcool) nos produtos obtidos anteriormente, visa aumentar a proporção de di-éteres do glicerol e, assim, alquilar hidroxilas do glicerol remanescente e do mono-éter formado na primeira reação. A intenção é investigar a contribuição da adição do segundo reagente na conversão e seletividade do processo estudado. Além disso, também será realizada uma comparação nas reações de alteração da ordem dos reagentes para entender o impacto da utilização de um álcool antes de outro e depois a inversão deles.

Primeiramente, investigou-se todas as reações em que o metanol foi utilizado como reagente na primeira reação em série. As reações subsequentes (segunda) utilizaram como reagente etanol, terc-butanol e n-butanol.

A adição do segundo álcool nas reações em série contribuiu para a eficiência do processo. Observou-se que em todos os casos, houve um aumento significativo da conversão (em torno de 20%). Com relação à seletividade, ocorreu um aumento da quantidade dos di-éteres do glicerol formados em detrimento dos mono-éteres da reação 1. A reação em série que obteve os melhores resultados em termos de conversão foi a que utilizou etanol como reagente na segunda reação. Isto pode ser explicado pelo menor tamanho das moléculas utilizadas nas duas reações em série. O ataque às hidroxilas remanescentes da reação 1 e a acessibilidade aos sítios ácidos torna-se facilitado, pois ambos os reagentes são pequenos, comparados com os outros utilizados, e não há impedimento estérico significativo. Entretanto, pode-se constatar uma maior formação de tri-éteres do glicerol, o que

não é interessante para a proposta futura do presente estudo. Uma vez que terá menos grupamentos –OH livres para serem alquilados parcialmente com o sulfato de metila (próxima etapa – terceira reação em série será prejudicada). O reagente que mostrou melhor seletividade aos di-éteres do glicerol foi o terc-butanol. Visto que há a formação de um carbocátion estabilizado mais facilmente pelos três grupos metilas. Devido à molécula ser volumosa, há uma maior dificuldade da formação dos tri-éteres.

Após a finalização das reações de esterificação com os alcoóis, será adicionado sulfato de metila aos produtos obtidos e os mesmos serão utilizados como aditivos oxigenados no biodiesel para melhorar as propriedades de fluxo a frio, tais como ponto de névoa, fluidez e congelamento.

4 – Conclusões

Neste trabalho, até o presente momento foram estudadas as reações de esterificação do glicerol com diferentes alcoóis (metanol, etanol, terc-butanol e n-butanol) possibilitando a formação dos produtos mono, di e tri-éteres derivados do glicerol. A resina Amberlyst-15 apresentou ótimos desempenhos e foi o catalisador empregado no estudo.

Também foram estudadas as reações em série alterando a natureza e a ordem dos alcoóis através das combinações possíveis dos reagentes em duas reações. A segunda reação mostrou-se eficiente para o presente estudo, obtendo-se maiores conversões e seletividades aos éteres do glicerol (com as condições operacionais selecionadas).

Assim sendo, a transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado promove a cadeia produtiva do biodiesel e fornece à indústria vários compostos importantes com origem em um reagente renovável.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Capes, FAPERJ e INCT de Energia e Ambiente pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

- MOTA, C. J. A.; da SILVA, C. R. B. GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova* **2009**, 32, 3.
- NOUREDINI. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. USPTO Patent Full. Patent **2001**, 6,174,501, 4-14.
- HUNT, B. A. Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the-by-product of biodiesel production, *Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications* **1998**.
- KLEPACOVA, A.; MRAVEC, D.; HAJEKOVA, E.; BAJUS, M. Tert-butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A*, **2005**, 294, 141–147, 2005.